

POLYESTER ESTER AMIDE AND RESIN COMPOSITION

Patent number: JP7010989
Publication date: 1995-01-13
Inventor: UEDA YASUHIRO; OKAMOTO TOSHIAKI; SENDA
HIDEKAZU; TAKAI YOSHITSUGU
Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- international: **C08G69/40; C08G69/44; C08K3/16; C08L25/08;
C08L25/12; C08L69/00; C08L77/12; C08L101/00;
C08G69/00; C08K3/00; C08L25/00; C08L69/00;
C08L77/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08G69/44;
C08G69/40; C08L25/08; C08L69/00; C08L77/12;
C08L101/00**
- european:
Application number: JP19940095889 19940408
Priority number(s): JP19940095889 19940408; JP19930113715 19930416

Report a data error here

Abstract of JP7010989

PURPOSE: To obtain the subject composition improved in heat resistance, permanent antistatic properties and mechanical strengths by forming a polyether ester amide excellent in heat resistance and antistatic properties from a carboxyl-terminated polyamide having a specified molecular weight and an ethylene oxide adduct to a bisphenol having a specified molecular weight, and mixing this polyether ester amide with a thermoplastic resin. **CONSTITUTION:** This resin composition is obtained by mixing 5-40 pts.wt. polyether ester amide of a relative viscosity of 0.5-4.0 obtained by subjecting a carboxyl-terminated polyamide (e.g. caprolactam) of a number-average molecular weight of 500-5000 and an ethylene oxide adduct to a bisphenol (e.g. bisphenol A) of a number-average molecular weight of 1600-3000 to a polymerization reaction at a high temperature in a vacuum with 95-60 pts.wt. thermoplastic resin [e.g. a copolymer comprising at least two monomers selected from among a styrene, a (meth) acrylic ester, (meth)acrylonitrile, butadiene, etc.].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-10989

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

| (51)IntCl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 69/44 | N S S | | | |
| 69/40 | | | | |
| C 0 8 L 25/08 | L E E | | | |
| 69/00 | L P Q | | | |
| 77/12 | L Q S | | | |

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-95889 | (71)出願人 | 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)4月8日 | (72)発明者 | 上田 安宏 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平5-113715 | (72)発明者 | 岡本 俊昭 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| (32)優先日 | 平5(1993)4月16日 | (72)発明者 | 千田 英一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエーテルエステルアミドおよび樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミドと数平均分子量1,600～3,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物から誘導されるポリエーテルエステルアミド；およびこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂との特定比率からなる樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリエーテルエステルアミドは、優れた耐熱性と永久帯電防止性を有する。また、このポリエーテルエステルアミドとスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、成形材料として、優れた耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と数平均分子量1,600～3,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(a2)から誘導され、相対粘度が0.5～4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(A)。

【請求項2】 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と数平均分子量1,600～3,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(a2)から誘導され、相対粘度が0.5～4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(A)5～40重量部と、熱可塑性樹脂(B)95～60重量部からなる樹脂組成物。

【請求項3】 (B)が、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体である請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (B)が、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体10～90重量部と、ポリカーボネート樹脂90～10重量部との組合せである請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項5】 さらにカルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基およびポリアルキレンオキシド基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性ビニル系重合体(C)を、(A)と(B)の合計重量に対し、0.1～15重量%含有してなる請求項2～4のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (A)とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物(D)からなり、(A)と(D)および必要により(B)および/または(C)の合計重量に対して0.01～5重量%の(D)を含有してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性と永久帯電防止性に優れ、さらに熱可塑性樹脂との相溶性に優れたポリエーテルエステルアミドおよびこのポリエーテルエステルアミドを使用した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリエーテルエステルアミドは一部の熱可塑性樹脂用帯電防止剤として優れた帯電防止性を付与することが知られているが、(1)ポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール例えば、ポリエチレングリコール等を使用しているため耐熱性が低く、高温での成形に問題あった。(2)ポリエーテルエステ

ルアミドと他の熱可塑性樹脂との相溶性が悪いため、層状剥離が起きたり、衝撃強度が劣ったりして、望ましい機械的性質を有する樹脂組成物を得ることができないという問題があった。(2)の問題を解決するため、ポリエーテルエステルアミドにカルボキシル基を有する変性ビニル系重合体を相溶化剤として使用する方法(特公平4-72855号公報)や、ヒドロキシル基を有するビニル単体を共重合成分とするゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂を相溶化剤として使用する方法(特開平2-70739号公報)が知られている。これらの方法によって相溶性の問題は改良されているものの多量の相溶化剤の添加が必要であり、他の熱可塑性樹脂2種だけを混練したものに比べ帯電防止性が低下するという欠点があった。またポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール例えば、ポリエチレングリコールと比較的低分子量のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を併用することによって、透明でかつ永久帯電性に優れたポリエーテルエステルアミドおよび樹脂組成物を得る方法(特開平1-14417号公報)が知られている。しかしながら、この方法によって相溶性の問題は改良されているものの、比較的低分子量のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を使用していることと、ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールを併用しているため、(1)の耐熱性の問題は依然解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】現在、耐熱性に優れ、かつポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体(SAN樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等の熱可塑性樹脂との相溶性の良いポリエーテルエステルアミドが望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定分子量のポリアミドとポリエーテル成分として高分子量のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物から誘導されるポリエーテルエステルアミドが、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ耐熱性および帯電防止性に優れること；またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が耐熱性、永久帯電防止性および機械的強度に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と、数平均分子量1,600～3,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(a2)から誘導され、相対粘度が0.5～4.0(0.5重量%

m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(A);並びに該(A)5~40重量部と、熱可塑性樹脂(B)95~60重量部からなる樹脂組成物;並びに該(A)とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物(D)からなり、(A)と(D)および必要により(B)および/または(C)の合計重量に対して0.01~5重量%の(D)を含有してなる樹脂組成物である。

【0006】本発明のポリエーテルエステルアミド

(A)としては、両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1)は、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては、ω-アミノカブロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノヘルゴン酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタムである。

【0007】(a1)は、炭素数4~20のジカルボン酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素数4~20のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸;テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸;1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4-ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸;3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩などが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0008】上記(a1)の数平均分子量は、通常500~5,000、好ましくは500~3,000である。数平均分子量が500未満ではポリエーテルエステ

ルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0009】ビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(a2)のビスフェノール類としては、ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)および4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタン等が挙げられ、これらのうちビスフェノールAが好ましい。(a2)はこれらのビスフェノール類にエチレンオキシドを常法により付加させることにより得られる。また、エチレンオキシドと共に他のアルキレンオキシド(プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ブチレンオキシド等)を併用することもできるが、他のアルキレンオキシドの量はエチレンオキシドの量に基づいて通常10重量%以下である。

【0010】上記(a2)の数平均分子量は、通常1,600~3,000であり、特にエチレンオキシド付加モル数が32~60のものを使用することが好ましい。数平均分子量が1,600未満では、帯電防止性が不十分となり、3,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0011】(a2)は、前記(a1)と(a2)の合計重量に基づいて20~80重量%の範囲で用いられる。(a2)の量が20重量%未満ではポリエーテルエステルアミド(A)の帯電防止性が劣り、80重量%を超えると(A)の耐熱性が低下するために好ましくない。

【0012】ポリエーテルエステルアミド(A)の製法としては、下記製法①または製法②が例示されるが、特に限定されるものではない。

製法①:アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸を反応させて(a1)を形成せしめ、これに(a2)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②:アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸と(a2)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として(a1)を生成させ、その後減圧下で(a1)と(a2)との重合反応を行う方法。

【0013】また、上記の重合反応には、公知のエステル化触媒が通常使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒、テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒、酢酸亜鉛などの酢酸金属塩系触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、(a1)と(a2)の合計重量に対して通常0.1~5重量%である。

【0014】(A)の相対粘度は通常0.5~4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)、好ましくは0.6~3.0である。相対粘度が0.5未満では耐熱性が悪く、4.0を超えると成形性が低下する。

【0015】本発明の樹脂組成物において熱可塑性樹脂(B)としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体(ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等)；ポリオレフィン(ポリプロピレン、ポリエチレン等)；ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールAとホスゲンとの縮合物、ビスフェノールAと炭酸エステルとのエステル交換反応による縮合物等)；ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等)；ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/12等)；ポリフェニレンエーテル；熱可塑性ポリウレタン；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体である。

【0016】また、(B)として、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体を使用する場合、ポリエーテルエステルアミドとの相溶性および耐熱性を一層向上させる点から、ポリカーボネート樹脂と併用することが好ましい。スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体とポリカーボネート樹脂の重量比は、通常(10~90)：(90~10)、好ましくは(30~70)：(70~30)である。

【0017】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の重量比は、通常(5~40)：(95~60)、好ましくは(10~35)：(90~65)である。(A)の比率が5未満では帯電防止効果が不十分となり、40を超えると樹脂物性を阻害することがある。

【0018】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の相溶性を更に良くする目的でカルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基およびポリアルキレンオキシド基からなる群から選ばれる少なくとも1

種の官能基を有する変性ビニル系重合体(C)を含有させても良い。該(C)としては、例えば特開平3-258850号公報に記載の重合体が挙げられる。また、例えば特開平5-85616号に記載のスルホン酸(塩)基を有する変性ビニル系重合体、ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体なども使用できる。

【0019】(C)の使用量は、(A)と(B)の合計重量に対して通常0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%である。(C)の量が0.1重量%未満では十分な相溶性向上効果が十分発現せず、15重量%を超えると樹脂物性が低下する。

【0020】帯電防止効果を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩(D)を含有させてもよい。該(D)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものは、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。(D)の使用量は、(A)、(B)および(C)の合計重量に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。0.01重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねる。

【0021】(D)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、ポリエーテルエステルアミド(A)中に予め分散させておくことが好ましい。(A)中へ(D)を分散させる場合、(A)の重合時に(D)を予め添加し分散させる方法が特に好ましい。

【0022】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩である。

【0023】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記成分を混練することによって得ることができる。混合機としては、例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーが挙げられる。

【0024】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(C)をブレンド混練する方法；②少量の(B)と(A)および(C)をブレンド混練した後、残りの(B)を混練する方法；③(A)と(C)を予めブレンド混練した後(B)を混練する方法が挙げられる。これらのうち②と③の方法はマスターバッチまたはマスターベレットと言われる方法である。分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度に優

れることから②の方法が特に好ましい。

【0025】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、通常(A)50~90重量部と(B)50~10重量部、好ましくは(A)50~80重量部、(B)30~10重量部および(C)2~30重量部をブレンド、混練し、マスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(B)とをブレンド、混練し、本発明の組成物を得る方法が例示できる。この方法は特に、大量の(B)中に少量の(A)を均一に分散させることが出来るので、本発明の樹脂組成物はマスターバッチを経由してなることが好ましい。

【0026】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した後、下記の試験法により諸物性を測定した。

【0028】

アイゾット衝撃強度：ASTM D256-56A
引張強度：ASTM D638
表面固有抵抗値：厚さ2mmの角試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により以下の条件で測定し*

ε-カプロラクタムの残基

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物の残基

アジピン酸の残基

得られたポリエーテルエステルアミドの熱減量開始温度を、窒素下、TG-DTAによって測定した。さらに、射出成型で調整した各試験片で、アイゾット衝撃強度、引張強度、表面固有抵抗値を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-1]と略記する。

【0030】実施例2

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸15.4部、「イルガノックス1010」0.3部および水7部を仕込み、窒素置換 ※

ε-カプロラクタムの残基

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物の残基

アジピン酸の残基

実施例1と同様の方法でこのポリエーテルエステルアミドの物性を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-2]と略記する。

【0031】実施例3

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物と酢酸ジル★

ε-カプロラクタムの残基

＊た。

(a) 成形後、角試験片をそのまま20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、角試験片を洗剤(マムレモン;ライオン(株)製)水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度65%RH雰囲気下に24時間放置。

相溶性：成型品を折り曲げ、その破断面を観察することによって評価した。

評価基準 ◎;良好

○;多少の層状剥離が認められる

×;層状剥離が多く認められ、相溶性悪い

【0029】実施例1

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤、チバガイキー社製)0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量1,000、酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ベレタイズして、本発明のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.15(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であり、NMR分析による共重合組成は以下の通りであった。

28.5重量%

67.0重量%

4.5重量%

※後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量1,100、酸価100のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキサイド付加物225部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、実施例1と同様の操作を行い、本発明のポリエーテルエステルアミドを得た。NMR分析による共重合組成は以下の通りであった。

28.0重量%

67.6重量%

4.4重量%

★コニルを加える際に、塩化カリウム2部と一緒に加えた以外は実施例2と同様の操作を行い、ポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムの組成物を得た。NMR分析による共重合組成は以下の通りであった。

28.0重量%

9

10

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物の残基 67.6重量%
 アジピン酸の残基 4.4重量%

また、蛍光X線分析によるポリエーテルエステルアミド* *と塩化カリウムの組成は以下の通りであった。

ポリエーテルエステルアミド 99.4重量%
 塩化カリウム 0.6重量%

実施例1と同様の方法でこのポリエーテルエステルアミドの物性を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-3]と略記する。

【0032】比較例1

実施例1においてビスフェノールAエチレンオキサイド付加物に代えて分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、比較のポリエーテルエステルアミドを得た。

実施例1と同様の方法でこのポリエーテルエステルアミド*

ポリエーテルエステルアミド
 塩化カリウム

※ドの物性を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-4]と略記する。

【0033】比較例2

ポリオキシエチレングリコールと酢酸ジルコニルを加える際に、塩化カリウム5部を一緒に加えた以外は比較例1と同様の操作を行い、比較のためのポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムの組成物を得た。蛍光X線分析によるポリエーテルエステルアミドと塩化カリウムの組成は以下の通りであった。

98.2重量%
 1.8重量%

実施例1と同様の方法でこのポリエーテルエステルアミドの物性を測定した。測定結果を表1に示す。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-5]と略記する。★

★【0034】

【表1】

| | 相対 | 熱減量 | アイソット | | 表面固有抵抗(Ω) | |
|------|------|------|------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| | 粘度 | 開始温度 | 衝撃強度 | 引張強度 | (a) | (b) |
| | | (°C) | (kg·cm/cm) | (kg/cm ²) | 水洗未処理 | 水洗処理 |
| 実施例1 | 2.15 | 360 | 破断せず | 420 | 1×10 ⁹ | 1×10 ⁹ |
| 実施例2 | 2.10 | 350 | 破断せず | 400 | 2×10 ⁹ | 3×10 ⁹ |
| 実施例3 | 2.10 | 360 | 破断せず | 420 | 1×10 ⁹ | 1×10 ⁹ |
| 比較例1 | 2.20 | 290 | 破断せず | 400 | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ |
| 比較例2 | 2.10 | 280 | 破断せず | 370 | 1×10 ⁹ | 1×10 ⁹ |

【0035】[変性ビニル系重合体の製造]

製造例1

ポリブタジエンラテックス40部の存在下でメタクリル酸メチル72重量%、スチレン24重量%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4重量%からなる単量体混合物60部を乳化重合した。得られた、グラフト共重合体ラテックスを、硫酸で凝固し苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥し、変性ビニル系重合体[C-1]を調製した。

【0036】製造例2

スチレン67重量部、アクリロニトリル23重量部、無

30 水マレイン酸10重量部からなる単量体混合物をDMF中で溶液重合した後、未反応の単量体および溶剤を留去して変性ビニル系重合体[C-2]を調製した。

【0037】製造例3

表2に示す割合の(A)～(C)をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ベント付き2軸押出機にて、240°C、30rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練しマスターバッチ(M-1)～(M-6)を得た。

【0038】

【表2】

| () 内の数値は組成物中の各成分の割合 (%) | | | |
|--------------------------|---------|--------|----------|
| ----- | | | |
| | (A) | (B) | (C) |
| | ポリエーテル | 熱可塑性樹脂 | 変性ビニル系樹脂 |
| マスターバッチ | エステルアミド | | |
| ----- | | | |
| (M-1) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (45) | (45) | (10) |
| (M-2) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (45) | (40) | (15) |
| (M-3) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (60) | (20) | (20) |
| (M-4) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (70) | (10) | (20) |
| (M-5) | [A-2] | [B-1] | [C-2] |
| | (45) | (40) | (15) |
| (M-6) | [A-2] | [B-1] | [C-2] |
| | (60) | (20) | (20) |

[B-1] : ABS樹脂 [日本合成ゴム (株) 製「JSR-ABS 10」]

【0039】実施例4～9

* 該マスターバッチを経由した本発明の組成物中の (A) ~ (C) 各成分の最終割合を表3に示す。

製造例3で得たマスターバッチ (M-1) ~ (M-6)

と表3に示す熱可塑性樹脂 (B) とを、製造例3と同様

【0040】

の条件でブレンド、混練し本発明の樹脂組成物を得た。*

【表3】

| マスターバッチ | | 数値はマスターバッチを経由した樹脂組成物中の各成分の最終割合 (%) | | |
|--------------------|--------|------------------------------------|--------|----------|
| | | ----- | | |
| 数値は樹脂100部中の使用量 (部) | | (A) | (B) | (C) |
| | | ポリエーテル | 熱可塑性樹脂 | 変性ビニル系樹脂 |
| | | エステルアミド | | |
| | | ----- | | |
| 実施例4 | (M-1) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (36.5) | (16.5) | (80) | (3.5) |
| 実施例5 | (M-2) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (33.3) | (15) | (80) | (5) |
| 実施例6 | (M-3) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (25) | (15) | (80) | (5) |
| 実施例7 | (M-4) | [A-1] | [B-1] | [C-1] |
| | (22.5) | (15.5) | (80) | (4.5) |
| 実施例8 | (M-5) | [A-2] | [B-1] | [C-2] |
| | (33.3) | (15) | (80) | (5) |
| 実施例9 | (M-6) | [A-2] | [B-1] | [C-2] |
| | (25) | (15) | (80) | (5) |

[B-1] : ABS樹脂 [日本合成ゴム (株) 製「JSR-ABS 10」]

【0041】実施例10～20

【0042】

表4に示す (A) ~ (D) を製造例3と同様の条件でブ

【表4】

レンド、混練し本発明の組成物を得た。

| 13 | 数値は組成物中の各成分の最終割合 (%) | | | | 14 |
|--------|----------------------|--------|----------|-----|--------|
| | ----- | | | *1) | |
| | (A) | (B) | (C) | (D) | |
| | ポリエーテルエステルアミド | 熱可塑性樹脂 | 変性ビニル系樹脂 | 金属塩 | |
| ----- | | | | | |
| 実施例 10 | [A-1] | [B-1] | - | | - |
| | (15) | (85) | | | |
| 実施例 11 | [A-2] | [B-1] | - | | - |
| | (15) | (85) | | | |
| 実施例 12 | [A-3] | [B-1] | - | | [D-1] |
| | (10) | (90) | | | (0.06) |
| 実施例 13 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | | - |
| | (14) | (85) | (1) | | |
| 実施例 14 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | | - |
| | (15) | (80) | (5) | | |
| 実施例 15 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | | - |
| | (10) | (85) | (5) | | |
| 実施例 16 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | | - |
| | (20) | (75) | (5) | | |
| 実施例 17 | [A-1] | [B-1] | [C-1] | | - |
| | (30) | (65) | (5) | | |
| 実施例 18 | [A-2] | [B-1] | [C-2] | | - |
| | (15) | (80) | (5) | | |
| 実施例 19 | [A-3] | [B-1] | [C-2] | | [D-1] |
| | (10) | (85) | (5) | | (0.06) |
| 実施例 20 | [A-2] | [B-1] | [C-1] | | [D-2] |
| | (10) | (85) | (5) | | (0.10) |

[B-1] : ABS樹脂〔日本合成ゴム(株)製「JSR-ABS 10」〕

[D-1] : 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

[D-2] : 塩化ナトリウム(二軸押出機混練時に添加)

*1) : 金属塩(D)の割合は(A)～(C)の合

計重量に対する割合

【0043】比較例3～8

表5に示す(A)～(D)を製造例3と同様の条件でブレンド、混練し比較の組成物を得た。

【0044】

【表5】

| 15 | | 数値は組成物中の各成分の最終割合 (%) | | | | 16 | |
|-------|--|----------------------|----------------|--------------|-----------------|-----|--|
| | | ----- | | | | *1) | |
| | | (A) | (B) | (C) | (D) | | |
| | | ポリエーテルエステルアミド | 熱可塑性樹脂 | 変性ビニル系樹脂 | 金属塩 | | |
| 比較例 3 | | — | [B-1] (100) | — | — | | |
| 比較例 4 | | [A-4] (15) | [B-1] (85) | — | — | | |
| 比較例 5 | | [A-4] (14) | [B-1] (85) | [C-1] (1) | — | | |
| 比較例 6 | | [A-4] (15) | [B-1] (80) | [C-1] (5) | — | | |
| 比較例 7 | | [A-5] (10) | [B-1] (90) | — | [D-1] (0.18) | | |
| 比較例 8 | | [A-5] (10) | [B-1] (85) | [C-2] (5) | [D-1] (0.18) | | |

[B-1] : ABS樹脂〔日本合成ゴム(株)製「JSR-ABS 10」〕

[D-1] : 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

*1) : 金属塩(D)の割合は(A)～(C)の合計重量に対する割合

*【0045】次いで射出成形機によりシリンダー温度20℃、金型温度60℃で試験片を成形し各物性を測定した。結果を表6および表7に示す。

【0046】

【表6】

| | * ----- | | | | | | |
|-------|------------|------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----|--|
| | 熱減量 | 7/77°K | 表面固有抵抗(Ω) | ----- | | 相溶性 | |
| | 開始温度 | 衝撃強度 | 引張強度 | (a) | (b) | | |
| | *2) (℃) | (kg·cm/cm) | (kg/cm ²) | 水洗未処理 | 水洗処理 | | |
| 実施例 4 | 350 | 37 | 500 | 9×10 ¹⁰ | 9×10 ¹⁰ | ◎ | |
| 実施例 5 | 350 | 38 | 500 | 1×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例 6 | 350 | 37 | 510 | 2×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例 7 | 350 | 38 | 490 | 1×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例 8 | 350 | 38 | 490 | 1×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例 9 | 350 | 38 | 490 | 1×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例10 | 350 | 28 | 430 | 2×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ○ | |
| 実施例11 | 350 | 30 | 450 | 2×10 ¹¹ | 2×10 ¹¹ | ○ | |
| 実施例12 | 360 | 30 | 450 | 7×10 ¹⁰ | 8×10 ¹⁰ | ○ | |
| 実施例13 | 350 | 33 | 480 | 2×10 ¹¹ | 3×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例14 | 350 | 38 | 500 | 3×10 ¹¹ | 4×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例15 | 350 | 36 | 480 | 9×10 ¹¹ | 9×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例16 | 350 | 35 | 480 | 3×10 ¹⁰ | 3×10 ¹⁰ | ◎ | |
| 実施例17 | 350 | 35 | 480 | 3×10 ¹⁰ | 3×10 ¹⁰ | ◎ | |
| 実施例18 | 350 | 36 | 480 | 1×10 ¹¹ | 1×10 ¹¹ | ◎ | |
| 実施例19 | 360 | 35 | 480 | 7×10 ¹⁰ | 7×10 ¹⁰ | ◎ | |
| 実施例20 | 360 | 35 | 480 | 9×10 ¹⁰ | 9×10 ¹⁰ | ◎ | |

*2) : 窒素下TG-DTAによって測定した

【0047】

【表7】

| | 17 | | | 18 | | |
|-------|------|------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----|
| | 熱減量 | 717° | | 表面固有抵抗(Ω) | | |
| | 開始温度 | 衝撃強度 | 引張強度 | ----- | | 相溶性 |
| | *2) | | | (a) | (b) | |
| | (°C) | (kg·cm/cm) | (kg/cm ²) | 水洗未処理 | 水洗処理 | |
| 比較例 3 | 370 | 40 | 520 | $10^{16} <$ | $10^{16} <$ | — |
| 比較例 4 | 290 | 14 | 320 | 5×10^{11} | 5×10^{11} | × |
| 比較例 5 | 290 | 24 | 380 | 5×10^{11} | 5×10^{11} | × |
| 比較例 6 | 290 | 36 | 480 | 7×10^{11} | 8×10^{11} | ◎ |
| 比較例 7 | 280 | 25 | 380 | 5×10^{11} | 5×10^{11} | × |
| 比較例 8 | 280 | 34 | 470 | 4×10^{11} | 4×10^{11} | ◎ |

* 2) : 窒素下TG-DTAによって測定した

【0048】製造例4 * 融混練しマスターバッチ(M-7)、(M-8)を得
表8に示す割合の(A)～(C)をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ペント付き2軸押出機にて、280°C、100rpm、滞留時間5分の条件で溶*

| | () 内の数値は組成物中の各成分の割合 (%) | | |
|---------|--------------------------|--------|----------|
| | ----- | | |
| | (A) | (B) | (C) |
| | ポリエーテル | 熱可塑性樹脂 | 変性ビニル系樹脂 |
| マスターバッチ | エステルアミド | | |
| (M-7) | [A-2] | [B-2] | [C-2] |
| | (45) | (40) | (15) |
| (M-8) | [A-3] | [B-2] | [C-2] |
| | (45) | (40) | (15) |

[B-2] : PC/ABS (帝人化成 (株) 製「マルチロンT-3000」)

【0050】実施例21、22 30%した本発明の組成物中の(A)～(D)各成分の最終割合を表9に示す。
マスターバッチ(M-7)、(M-8)、表7に示す熱可塑性樹脂(B)を製造例4と同様の条件でブレンド、混練し本発明の組成物を得た。該マスターバッチを経由※

| | マスター パッチ | 数値はマスターパッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%) | | | |
|-------|--------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------|
| | | ----- | | | *1) |
| | 数値は樹 脂100部 中の使用 量 (部) | (A) ポリエーテル エステルアミ ド | (B) 熱可塑性 樹脂 | (C) 変性ビニル 系樹脂 | (D) 金属塩 |
| ----- | | | | | |
| 実施例21 | (M-7) | [A-2] | [B-2] | [C-2] | - |
| | (33.3) | (15) | (80) | (5) | |
| 実施例22 | (M-8) | [A-3] | [B-2] | [C-2] | [D-1] |
| | (33.3) | (15) | (80) | (5) | (0.09) |

[B-2] : PC/ABS (帝人化成 (株) 製「マルチロンT-3000」)

[D-1] : 塩化カリウム (ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

* 1) : 金属塩 (D) の割合は (A) ～ (C) の合計重量に対する割合

【0052】実施例23～25、比較例9～11

50 表10に示す(A)～(E)を製造例4と同様の条件で

ブレンド、混練し本発明の組成物および比較の組成物を
得た。 *【0053】

*【表10】

| 数値は組成物中の各成分の最終割合(%) | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| (A) | (B) | (C) | (E) | (D) | *1) |
| ポリエーテル | 熱可塑性 | 変性ビニル | 界面活性剤 | 金属塩 | |
| エステルアミ | 樹脂 | 系樹脂 | | | |
| ド | | | | | |
| 実施例23 | [A-2] | [B-2] | [C-2] | - | - |
| | (15) | (80) | (5) | | |
| 実施例24 | [A-2] | [B-2] | [C-2] | - | [D-2] |
| | (10) | (85) | (5) | | (0.10) |
| 実施例25 | [A-3] | [B-2] | [C-2] | [E-1] | [D-1] |
| | (10) | (84) | (5) | (1) | (0.06) |
| 比較例9 | - | [B-2] | - | - | - |
| | | (100) | | | |
| 比較例10 | [A-4] | [B-2] | - | - | - |
| | (15) | (85) | | | |
| 比較例11 | [A-5] | [B-2] | [C-1] | - | [D-1] |
| | (10) | (85) | (5) | | (0.18) |

[B-2]: PC/ABS〔帝人化成(株)製「マルチ
ロンT-3000」〕

※※1) : 金属塩(D)の割合は(A)~(C)の合
計重量に対する割合

[D-1]: 塩化カリウム(ポリエーテルエステルアミ
ド製造時に添加)

【0054】次いで射出成形機によりシリンダー温度2
70℃、金型温度70℃で試験片を成形し各物性を測定
した。結果を表11に示す。

[D-2]: 塩化ナトリウム(二軸押出機混練時に添
加)

【0055】

[E-1]: アニオン性界面活性剤〔三洋化成工業
(株)製「ケミスタット3033」〕

※【表11】

| 熱減量 | 70℃ | 表面固有抵抗(Ω) | |
|------|------------|-----------------------|-------|
| 開始温度 | 衝撃強度 | 引張強度 | 相溶性 |
| *3) | | (a) | (b) |
| (℃) | (kg-cm/cm) | (kg/cm ²) | 水洗未処理 |

| | | | | | | |
|-------|-----|----|-----|--------------------|--------------------|---|
| 実施例21 | 330 | 68 | 580 | 2×10^{11} | 2×10^{11} | ◎ |
| 実施例22 | 330 | 67 | 580 | 7×10^{10} | 8×10^{10} | ◎ |
| 実施例23 | 330 | 67 | 570 | 4×10^{11} | 4×10^{11} | ◎ |
| 実施例24 | 330 | 66 | 570 | 1×10^{11} | 3×10^{11} | ◎ |
| 実施例25 | 320 | 65 | 560 | 8×10^{10} | 8×10^{10} | ◎ |
| 比較例9 | 350 | 70 | 600 | $10^{16} <$ | $10^{16} <$ | - |
| 比較例10 | 270 | 63 | 540 | 7×10^{11} | 7×10^{11} | × |
| 比較例11 | 280 | 64 | 550 | 4×10^{11} | 5×10^{11} | ○ |

*3) : 空気下TG-DTAによって測定した

【0056】

【発明の効果】以上明らかなように、本発明のポリエー
テルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルア

ミドに比べ耐熱性および帯電防止性に優れる。またこの
ポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹
脂組成物は、耐熱性、永久帯電防止性および機械的強度

に優れる。上記効果を奏することから、本発明のポリエーテルエステルアミドを含有してなる樹脂組成物は、家* *電・OA機器用ハウジング製品、各種プラスチック容器、自動車部品等の成形材料として極めて有用である。

フロントページの続き

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 101/00 | L T A | | | |

(72)発明者 高井 好嗣
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内